

EP 30243 (3)

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2002年8月15日 (15.08.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/062509 A1

(51)国際特許分類: B22F 1/00, 9/24,
G11B 5/706, C22C 5/04, 19/07, 38/00 (TOSHIMA,Naoki) [JP/JP]; 〒175-0045 東京都板橋区
西台4-3-5-511 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP02/00947 (74)代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).

(22)国際出願日: 2002年2月6日 (06.02.2002)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:

特願2001-032319 2001年2月8日 (08.02.2001) JP
特願2001-047567 2001年2月23日 (23.02.2001) JP
特願2001-229384 2001年7月30日 (30.07.2001) JP
特願2001-286434 2001年9月20日 (20.09.2001) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒567-8567 大阪府茨木市丑寅1-1-88 Osaka (JP).

(72)発明者: および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 大門英夫 (DAIMON, Hideo) [JP/JP]; 〒300-2436 茨城県筑波郡谷和原村綱の台6-4-13 Ibaraki (JP). 黒部友紀子 (KUROBE, Yukiko) [JP/JP]; 〒156-0042 東京都世田谷区羽根木1-26-1 Tokyo (JP). 戸嶋直樹

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: METAL ALLOY FINE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54)発明の名称: 金属合金微粒子及びその製造方法

(57)Abstract: A novel method for preparing fine particles comprising a transition metal and a noble metal which are monodisperse and have almost no particle diameter distribution, and are transferable to a CuAu-I type $L1_0$ ordered phase, with safety and at a low cost, wherein a salt or a complex of at least one transition metal selected from Fe and Co and a salt or a complex of at least one transition metal selected from Pt and Pd (exclusive of the combination of Co - Pd) is dissolved in an organic solvent miscible with water or an alcohol in the presence of an organic protecting agent, and the resultant solution is heated under reflux in the presence of an alcohol in an inert atmosphere, to thereby prepare a binary alloy comprising a transition metal and a noble metal, or, a salt or a complex of at least one element selected from the group consisting of Cu, Bi, Sb, Sn, Pb and Ag is further dissolved in the above solvent and the resultant solution is heated under reflux in the presence of an alcohol in an inert atmosphere, to thereby prepare a ternary alloy comprising a transition metal, a noble metal and an additional element.

[続葉有]

WO 02/062509 A1

BEST AVAILABLE COPY



(57) 要約:

単分散で粒径が揃った CuAu-I 型の L₁ 規則相の母体となる遷移金属と貴金属から成る微粒子を安全且つ安価に合成する新規な方法を提供する

有機保護剤の存在下、水或いはアルコールに混和する有機溶剤中に、Fe 及び Co から選ばれる少なくとも一種の遷移金属の塩又はその錯体と、Pt 及び Pd から選ばれる少なくとも一種の貴金属の塩又はその錯体と（但し、Co-Pd の組合せを除く）を溶解させ、不活性雰囲気中で、アルコールによる加熱還流を行うことによって、遷移金属と貴金属とからなる 2 元系合金を生成するか、又は Cu、Bi、Sb、Sn、Pb 及び Ag からなる群から選択される少なくとも一つの元素の塩又はその錯体とを更に溶解させ、不活性雰囲気中で、アルコールによる加熱還流を行うことによって、遷移金属と貴金属と添加元素とからなる 3 元系合金を生成する。

明細書

金属合金微粒子及びその製造方法

技術分野

本発明は金属合金微粒子及びその合成方法に関する。更に詳細には、
5 本発明は、熱的及び経時安定性を改善した磁性金属合金微粒子及びその
合成方法に関する。

背景技術

情報社会の発展に伴い、高記録密度の可能な磁気記録媒体の開発が強
10 く要望され、多くの研究開発によりここ数年で著しい高密度化が実現さ
れた。しかし、将来的に更なる進化が期待される情報社会において、十
年、二十年先の市場要求に対応できる技術的見通しは得られていない。
この技術的行き詰まりの大きな原因の一つに、現行磁気記録媒体が抱え
る以下のような問題がある。

15 現行の磁気記録媒体用薄膜は、CoCrを主体とする合金薄膜である
が、この薄膜においては、磁性を担う微小領域の磁気的分離が不十分な
ため、磁気的に結合した比較的大きな磁気的集団が形成される。その
サイズはサブミクロンからミクロンオーダーである。現行の磁気記録技
術における最小ビットサイズがサブミクロンオーダーであり、上記磁気
20 的集団サイズと同程度である事を考えると、記録分解能という点では既
に限界に近づいている。現行技術のこの様な限界を打破するには、記録
媒体内の磁性粒子を磁気絶縁し、磁気的集団の微少化を図ることが必要
である。

この問題に対する一つのブレークスルーとして、グラニュラー型媒体

が提案された。グラニュラー型媒体は、酸化物等の非磁性マトリックス中に磁性粒子を析出させた構造を有し、磁性粒子間が非磁性物質の介在によりほぼ完全に磁気的に絶縁されている。したがって、各々の粒子が最小の磁化単位となり、少なくともこの程度のサイズまで微少な高密度記録が可能となる。最近、 SiO_2 非磁性マトリックス中に磁性粒子を分散析出させたグラニュラー媒体において、高密度記録が可能な事、そして粗大磁気的集団形成回避によるノイズの低減効果が報告されている。

以上の様に、グラニュラー型媒体は次世代超高密度磁気記録媒体として大変有望な候補であるが、その反面記録状態の熱擾乱という深刻な問題を抱えている。一般に磁性体は、結晶格子の空間的対称性を反映した結晶磁気異方性を示す。例えば六方稠密構造を有するコバルトでは、結晶主軸（c 軸）方向にスピンが向いた場合が最も磁気的エネルギーが低く、その方向からずれると磁気的エネルギーが上昇し、c 軸に直行方向では磁気的エネルギーが最大となる。つまり、外場による強制が無ければ、常にスピンは c 軸方向の二方向のいずれかを向く事になる。

このスピンの向きの二値情報を活用したものが、磁気記録の基本である。一個の磁性粒子に着目した場合、その磁気異方性エネルギーは、物質そのものにより決まる磁気異方性定数に粒子体積を乗じたものが、全エネルギーとなる。このエネルギーが安定方向へのスピン拘束度を支配し、記録状態の保存につながる。もし、磁性粒子の体積が極端に小さくなり、磁気異方性エネルギーが熱エネルギーと同程度になった場合を考えると、熱擾乱によりスピンの向き（つまり記録状態）は常に揺らいだものとなり、もはや記録状態を安定に維持出来なくなる。

上記グラニュラー型媒体は極微少な粒子が非磁性物によりほぼ完全に孤立化されているため、この熱擾乱が極めて深刻な問題となる。このた

め、グラニュラー型媒体では、記録情報の熱的安定性や長期保存性が問題となり、その実用化は困難視されていた。こうした問題を解決するには、本質的に磁性体の異方性エネルギーを高める必要があり、その方法として磁気記録媒体に高い結晶磁気異方性を有する合金を用いる提案が
5 なされている。

F e P t, F e P d 及び C o P t 等の磁性材料は C u A u - I 型の L₁規則相 (γ 1 相, face-centered tetragonal) において大きな一軸結晶磁気異方性 (F e P t : 7×10^7 erg / c c, 飽和磁化 1140 emu / c c, C o P t : 5×10^7 erg / c c, 飽和磁化 800 emu / c c) を示す。これらの異方性エネルギーは従来の磁気記録材料である C o C r 合金系の 20 倍以上であり、前述した高密度磁気記録における熱擾乱の問題を解決する磁性材料として着目されている。

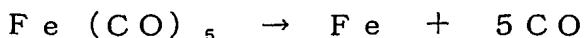
近年、薄膜媒体の分野では F e P t に関する多くの研究がなされ、F e P t の薄膜を真空中 600 ~ 700 °C の温度で熱処理する事により、
15 L₁ 規則相に転移して大きな結晶磁気異方性が発現し、保磁力が 10,000 Oe に達することが報告されている。

2000 年 3 月、米国の IBM 社は化学的手法による F e₅₂P t₄₈ 微粒子合成に関する発表を行った (Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices, S. Sun et al., Science, Vol. 287, p1989-1992 (2000) 参照)。この F e P t 微粒子は单分散で直径約 4 nm、粒径分布が殆ど無く、しかも最密充填に自己配列している。IBM の化学的製法においても、F e P t の微粒子を L₁ 規則相に転移するためには 550 ~ 600 °C の熱処理が必要である。熱処理後、F e P t 微粒子の異方性エネルギーは 5.9×10^7 erg / c c 、熱揺らぎの安定度を示す K u V / k_B T 値は 48 と見積もられている
25 。

I BMのFePt微粒子合成法では、鉄カルボニル錯体 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) と白金錯体 ($\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) が使用されている。白金イオンを1, 2-ヘキサデカンジオールで還元して金属白金とし、鉄カルボニル錯体の熱分解で鉄を生成させる。有機保護剤として合成反応系の
 5 溶媒ジオクチルエーテル中にオレイルアミンとオレイン酸を添加し、両金属原子からFePt微粒子を合成している。この有機保護剤（オレイルアミンとオレイン酸）がFePt微粒子合成中極めて重要な役割を持っており、FePt微粒子の粒径制御、またその分子立体障害によりFePt微粒子が所定の間隔で分離され、各微粒子の磁気的絶縁が図られ
 10 ている。

I BMのFePt微粒子は、高密度磁気記録用材料の一つの理想形を示したと言える。有機保護剤によって微粒子は完全に磁気的に絶縁され、且つ磁化の最小単位は4 nmと微細で均一である。有機保護剤で分散保持されたFePt微粒子は溶剤に可溶であり、非磁性基板上に塗布すればハードディスクに、また高密度記録用塗布型媒体への応用展開が期待できる。
 15

しかし、I BMのFePt微粒子合成法では、鉄の供給源として鉄ペンタカルボニル ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) が使用されている。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は毒性が強く引火性の液体であり、下記の反応式で示されるように、反応の過程で人体に有害な一酸化炭素を発生する。
 20



毒物で引火性の材料を扱う合成は危険であり、また有害物質の発生を伴う合成方法は工業的及び環境保全の観点から時代の流れに逆行する。また、鉄ペンタカルボニルは一般的な鉄供給源である硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) に比べ高価である。この問題を解決するために、Fe或いはCoの供給源として、それらの硫酸塩、塩化物、磷酸塩、スルホン
 25

酸塩を使用した。これらの化合物は合成過程で有害な一酸化炭素を発生せず、また鉄ペントカルボニルに比べて安価である。しかし、この方法では熱処理により L_1 規則相に相転移するために必要な遷移金属の組成 (Fe 含有量: 40 ~ 50 at%) が得られず、Fe および Co の組成は 15 ~ 25 % 程度であった。また反応溶液の pH を 9 ~ 12 に調整し、一旦遷移金属と貴金属から成る水酸化物コロイドを調整する事により、遷移金属と貴金属の酸化還元電位の差を解消させ、酸化状態がゼロ価の遷移金属と貴金属から成る金属合金微粒子を作製する方法があるが、この方法においても Fe 及び Co の組成は 39 % 程度であった。さらに、アルカリ性雰囲気下で合成すると粒径が 1 ~ 1.5 nm と非常に小さくなり、熱減磁を生じる問題がある。

従って、本発明の目的は、単分散で粒径が揃った CuAu-I 型の L_1 規則相の母体となる遷移金属と貴金属から成る金属合金微粒子を安全且つ安価に合成する新規な方法を提供することである。

15

発明の開示

本発明は、前記課題を、一般式 (1) 、

$$A_x B_{(1-x)} \quad (1)$$

(式中、A は Fe 及び Co から選ばれる少なくとも一種であり、B は Pt 及び Pd から選ばれる少なくとも一種であり (但し、Co-Pd の組合せを除く) 、 $40 \text{ at\%} \leq x \leq 60 \text{ at\%}$ である) で示される組成を有する金属合金微粒子か、又は、一般式 (2) 、

$$A_x B_y C_z \quad (2)$$

(式中、A は Fe 及び Co から選ばれる少なくとも一種であり、B は Pt 及び Pd から選ばれる少なくとも一種であり (但し Co-Pd の組合せを除く) 、C は Cu、Bi、Sb、Sn、Pb 及び Ag からなる群か

ら選ばれる少なくとも一つの元素であり、 $2 \text{ at\%} \leq z \leq 30 \text{ at\%}$ であり、 $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ である)で示される組成を有する金属合金微粒子により解決したものである。

前記一般式(1)で示される金属合金微粒子は、

5 (a)有機保護剤の存在下、アルコール単独或いは水とアルコール或いはアルコールとアルコールに混和する有機溶剤中に、

(i) Fe及びCoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属の塩又はその錯体と、

(ii) Pt及びPdから選ばれる少なくとも一種の貴金属の塩又はその錯体と(但し、Co-Pdの組合せを除く)、

10 を溶解させ、

(b)不活性雰囲気中で、アルコールによる加熱還流を行うことによつて製造される。

前記ステップ(b)に續いて、(c)得られた生成物を濾別し、該生成物を15 不活性雰囲気中で、 $550^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で加熱処理するステップを更に有することができる。

また、前記一般式(2)で示される金属合金微粒子は、

(a)有機保護剤の存在下、アルコール単独或いは水とアルコール或いはアルコールとアルコールに混和する有機溶剤中に、

20 (i) Fe又はCoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属の塩又はその錯体と(但し、Co-Pdの組合せを除く)、

(ii) Pt又はPdから選ばれる少なくとも一種の貴金属の塩又はその錯体と(但し、Co-Pdの組合せを除く)、

(iii) Cu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgからなる群から選ばれ

25 る少なくとも一つの添加元素の塩又はその錯体とを溶解させ、

(b)不活性雰囲気中で、アルコールによる加熱還流を行うことによつ

て製造される。

前記ステップ(b)に続いて、(c)得られた生成物を濾別し、該生成物を不活性雰囲気中で、300°C～500°Cの範囲内の温度で加熱処理するステップを更に有することができる。

5 前記一般式(1)又は(2)で示される組成を有し、かつ、CuAu-I型のL1₀規則相を有する金属合金微粒子は磁気記録材料として使用でき、従って、この磁気記録材料は磁気記録媒体の磁性層を形成するためには使用できる。

10 発明を実施するための最良の形態

本発明において、CuAu-I型のL1₀規則格子をとる金属合金微粒子は、FePt、FePd又はCoPtからなる2元系合金若しくは、これらにCu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgからなる群から選ばれる少なくとも一つの添加元素を加えた3元系合金であり、CoPdを含む2元系又は3元系合金はCuAu-I型のL1₀規則格子をとらないので、本発明の金属合金微粒子から除外される。

ここで、前記2元系合金または3元系合金の構成要素である遷移金属や貴金属は、実質的にCuAu-I型のL1₀規則格子をとる金属合金微粒子が形成される範囲内であれば2種混合されていてもよい。例えば20、FeにCoが混合されていてもよく、PtにPdが混合されていてもよい。

本発明による2元系金属合金微粒子は、一般式(1)、

$$A_x B_{(1-x)} \quad (1)$$

(式中、AはFe及びCoから選ばれる少なくとも一種であり、BはPt及びPdから選ばれる少なくとも一種であり(但し、Co-Pdの組合せを除く)、40at%≤x≤60at%である)で示される組成を有す

る。2元系の場合、この組成以外では、微粒子が加熱処理後に CuAu-I 型の L_1 規則相に完全に転移せず、所望の結晶磁気異方性エネルギーが得られず、結果的に十分な熱安定性が得られない。

また、本発明による3元系金属合金微粒子は、一般式(2)、

$$A_x B_y C_z \quad (2)$$

(式中、AはFe及びCoから選ばれる少なくとも一種であり、BはPt及びPdから選ばれる少なくとも一種であり（但しCo-Pdの組合せを除く）、CはCu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgからなる群から選ばれる少なくとも一つの元素であり、 $2\text{ at\%} \leq z \leq 30\text{ at\%}$ であり、 $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ である）で示される組成を有する。

前記一般式(1)で示される、FePt、FePd又はCoPtからなる2元系合金に、Cu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgからなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を添加し、前記一般式(2)で示される3元系合金にすることにより、CuAu-I型のL₁規則相への相転移温度を低下させることができる。例えば、FePt、FePd又はCoPtからなる2元系合金の場合の相転移温度は550°C~600°Cの範囲内であるが、Cu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgからなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を添加した3元系合金の場合の相転移温度は300°C~500°Cの範囲内に低下する。

20 Cu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgなどの添加元素は、FePt、FePd又はCoPtに対して非固溶且つ表面エネルギーの低い元素である。このため、熱処理によってこれらの添加元素が微粒子表面に拡散し合金微粒子内部にベイカンシーが多数生成する。この微粒子内部に生成したベイカンシーがCuAu-I型のL₁規則相への相転移を助長するため、規則相への転移温度が低下するものと考えられる。

前記のように、一般式(2)において、添加元素の組成が2at%未満

では、CuAu-I型のL₁規則相に転移する温度が十分に低下しない。また、添加元素の組成が30at%を越えるとL₁規則相への転移温度の低温化が飽和する。さらにx/yが2/3より小さかったり3/2より大きい場合、熱処理後十分な結晶磁気異方性が得られず、結果的に十分な熱安定性が得られない。

また、本発明による金属合金微粒子の粒径は1nm～50nmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは1nm～10nmの範囲内、さらに好ましくは2nm～5nmの範囲内であることが好ましい。粒径が1nm未満であると、高い結晶磁気異方性を有するCuAu-I型のL₁規則相においても微粒子個々の異方性エネルギーが熱エネルギーに接近し、熱擾乱の影響が増大して磁気記録媒体材料として十分な熱安定性が得られない。一方、粒径が50nmを越えると記録分解能が低下する。

次に、本発明による金属合金微粒子の製造方法について具体的に説明する。本発明による一般式(1)で示される金属合金微粒子は、

(a)有機保護剤の存在下、アルコール単独或いは水とアルコール或いはアルコールとアルコールに混和する有機溶剤中に、

(i) Fe及びCoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属の塩又はその錯体と、

(ii) Pt及びPdから選ばれる少なくとも一種の貴金属の塩又はその錯体と（但し、Co-Pdの組合せを除く）、
を溶解させ、

(b)不活性雰囲気中で、アルコールによる加熱還流を行うことによって製造される。

所望により、前記ステップ(b)に続いて、(c)得られた生成物を濾別し、該生成物を不活性雰囲気中で、550℃～600℃の範囲内の温度で

加熱処理するステップを更に有することができる。この加熱処理により2元系金属合金微粒子をCuAu-I型のL₁規則相に転移させることができる。

また、一般式(2)で示される金属合金微粒子は、

5 (a) 有機保護剤の存在下、アルコール単独或いは水とアルコール或いはアルコールとアルコールに混和する有機溶剤中に、
(i) Fe及びCoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属の塩又はその錯体と、
(ii) Pt及びPdから選ばれる少なくとも一種の貴金属の塩又はその
10 錯体と（但し、Co-Pdの組合せを除く）、
(iii) Cu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgからなる群から選ばれる少なくとも一つの添加元素の塩又はその錯体とを溶解させ、
(b) 不活性雰囲気中で、アルコールによる加熱還流を行うことによつて製造される。

15 所望により、前記ステップ(b)に続いて、(c)得られた生成物を濾別し、該生成物を不活性雰囲気中で、300℃～500℃の範囲内の温度で加熱処理するステップを更に有することができる。この加熱処理により一般式(2)で示される金属合金微粒子をCuAu-I型のL₁規則相に転移させることができる。

20 本発明の金属合金微粒子を製造する際に使用されるFeの塩又は錯体としては、例えば、硝酸鉄、酢酸鉄、鉄アンミン錯体、鉄エチレンジアミン錯体、エチレンジアミン四酢酸鉄、トリス(アセチルアセトナト)鉄(III)、乳酸鉄(II)三水和物、シュウ酸鉄(II)二水和物及びクエン酸鉄(III)n水和物などが挙げられる。これらの鉄化合物は単独で使用する
25 こともできるし又は2種類以上を併用することもできる。このような鉄化合物は金属合金微粒子の合成過程で有害な一酸化炭素を発生せず、ま

た従来の鉄ペントカルボニルに比べて安価である。中でも、硝酸鉄、酢酸鉄、トリス（アセチルアセトナト）鉄(III)、乳酸鉄(II)三水和物、シュウ酸鉄(II)二水和物及びクエン酸鉄(III)n水和物が望ましい。

本発明の金属合金微粒子を製造する際に使用されるCoの塩又は錯体としては、例えば、硝酸コバルト、酢酸コバルト、コバルトアンミン錯体、コバルトエチレンジアミン錯体、エチレンジアミン四酢酸コバルト、コバルト(II)アセチルアセトナート錯体及びコバルト(III)アセチルアセトナート錯体などが挙げられる。これらのコバルト化合物は単独で使用することもできるし又は2種類以上を併用することもできる。

Fe及びCoの供給源として、前記のような塩類又は錯体類を用いることにより、金属合金微粒子の合成中に人体に有害な一酸化炭素を発生させず、安全性が高く且つ低成本の合成系を構築出来る。

本発明の金属合金微粒子を製造する際に使用されるPtの塩又は錯体としては、例えば、酢酸白金、硝酸白金、白金エチレンジアミン錯体、白金トリフェニルホスフィン錯体、白金アンミン錯体及びビス（アセチルアセトナト）白金(II)などが挙げられる。これらの白金化合物は単独で使用することもできるし又は2種類以上を併用することもできる。

本発明の金属合金微粒子を製造する際に使用されるPdの塩又は錯体としては、例えば、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、パラジウムトリフェニルホスフィン錯体、パラジウムアンミン錯体、パラジウムエチレンジアミン錯体及びパラジウムアセチルアセトナート錯体などが挙げられる。これらのパラジウム化合物は単独で使用することもできるし又は2種類以上を併用することもできる。

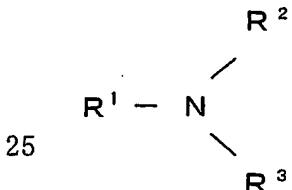
本発明の金属合金微粒子を製造する際に使用される、Cu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgなどの塩類は例えば、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩などであり、錯体類は例えば、アンミン錯体、エチレンジアミン錯体、

シアン錯体、エチレンジアミン四酢酸錯体などである。中でも、B i、S b、P b の塩類又は錯体類が望ましい。

本発明の金属合金微粒子を製造する際に使用される有機保護剤は、遷移金属と貴金属から成る金属合金微粒子の粒径を制御し、また微粒子を分散させる重要な作用を有している。有機保護剤分子中には酸素或いは窒素の孤立電子対が存在するため、有機保護剤は高分子多座配位子として反応系内で遷移金属イオンと白金イオンに弱く配位結合する。有機保護剤が配位結合した各イオンは還元剤であるアルコールと接触して金属に還元される。さらに、有機保護剤は還元された遷移金属と貴金属から成る金属合金微粒子表面全体にも弱く配位結合して、その立体障害によって微粒子同志を磁気的に絶縁する。

本発明による金属微粒子の合成方法における有機保護剤としては、孤立電子対を有する酸素又は窒素原子を含む化合物であればよい。その具体例としては、例えば、アルカノールアミン等のアミン類；ポリビニルピロリドン等の環状アミド構造を有するビニル系ポリマー；ポリビニルアルコール等の非イオン性ポリマー；ポリアクリル酸等のアニオン性ポリマー；シクロデキストリン、アミノペクチン等の糖系ポリマー；及びメチルセルロース等のセルロース系ポリマー等を挙げることができる。

これらの中でも、下記一般式で表されるアルカノールアミン又は環状アミド構造を有するビニル系ポリマーが、最も活性の高い触媒となるので好ましい。



(式中、R¹ は、素数1～4のアルキル基、CH₂CH₂OH又はCH₂C

H (CH₃) OH、R²は、(CH₂)_nNH₂(nは2～3)、R³は、CH₂CH₂OH又はCH₂CH(CH₃) OHである。)

前記アルカノールアミンとしては、N-(3-アミノプロピル)ジエタノールアミン等を挙げることができる。また、前記環状アミド構造を
5 有するビニル系ポリマーとしては、ポリビニルピロリドン、とりわけポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)等を挙げができる。

これらの水溶性有機保護剤は、界面活性剤よりも金属コロイドを保護安定化する能力を有している。また、有機保護剤として炭素数6～18のアルキルカルボン酸とアルキルアミンを等量ずつ使用しても良い。炭
10 素数が6未満ではその分子立体障害による保護効果が十分に得られず、また18を越えるとその分子立体障害による保護効果が飽和する。

例えば、本発明の方法により、FePt合金微粒子を製造する場合の有機保護剤としてN-(3-アミノプロピル)ジエタノールアミンを使用して、アルコール単独或いは水とアルコール或いはアルコールとアル
15 コールに混和する有機溶剤中に、トリス(アセチルアセトナト)鉄(III)とビス(アセチルアセトナト)白金(II)、乳酸鉄(II)三水和物とビス(アセチルアセトナト)白金(II)、シュウ酸鉄(II)二水和物とビス(アセチルアセトナト)白金(II)、又はクエン酸鉄(III)n水和物とビス(アセチルアセトナト)白金(II)を溶解させ、窒素、Ar等の不活性雰囲気中
20 、加熱還流法で処理することにより、FePt合金微粒子等の微粒子同士が凝集せずに、所望の粒径を有する単分散した合金微粒子を得ることができる。

有機保護剤は、化学的量論的に導き出される量よりも過剰に使用することが好ましい。このような有機保護剤の使用量は一般的に、遷移金属
25 及び貴金属に対して、モル比で1～15倍であり、好ましくは5～15倍の範囲内であるのがよい。有機保護剤の使用量が1倍未満の場合、所

期の保護効果が得られない。一方、有機保護剤の使用量が 15 倍を越える場合、目的とする保護効果が飽和し、不経済となる。

本発明の合成法では、アルコールを使用した加熱還流による金属イオンの還元方法を用いている。アルコール (R-OH) が加熱還流中に金属イオンを還元し、自らは酸化されてアルデヒド (R-CHO) に変化する。

本発明で使用されるアルコールとしては、沸点の高いアルコールが高温での還流が出来るため還元速度が高まり好ましい。例えば、炭素数 2 ~ 18、好ましくは 3 ~ 8 の一価アルコールや、炭素数 2 ~ 18、好ましくは 2 ~ 4 の多価アルコール等を挙げることができる。炭素数を前記範囲内とすることにより還元速度が向上する。使用に適したアルコールの具体例としては、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、アリルアルコール、2-エトキシエタノール、エチレンギリコール、グリセリン、プロピレンギリコール及び 1, 2-ヘキサデカンジオール等が挙げられる。これらのアルコールの中でも、多価アルコールが好ましく、特にエチレンギリコールやプロピレンギリコールが好ましい。これらアルコールは 1 種類又は 2 種類以上を適宜選択して使用することができる。

通常、アルコール単独では、その酸化還元電位の大きさから遷移金属の還元剤としては十分ではない。しかし、反応過程で Pt, Pd などの触媒作用を有する貴金属が存在するため、これらの貴金属と遷移金属イオンを共存させ、且つアルコールの沸点で加熱還流させることにより Fe, Co 等の遷移金属も同時に還元析出し、遷移金属と貴金属から成る金属合金微粒子が生成すると考えられる。また、エチルアルコールの様な沸点の低いアルコールでも加圧下（オートククレープ法）で還流すれ

ば使用する事が出来る。

加熱還流処理における加熱温度及び還流時間は使用するアルコールの種類に応じて変化する。しかし、一般的に、加熱温度は190°C~300°Cの範囲内であり、還流時間は30分間~6時間の範囲内である。反応の終点は溶液の色が黒色に変化することにより確認できる。出発物質の遷移金属及び貴金属イオンが全て還元されたことが確認されたら加熱還流処理を終了する。

Pt、Pdの塩又は錯体を溶解するのに適した溶媒としては、アルコール単独、水とアルコール混合溶媒、アルコールとアルコールに混和する有機溶剤との混合溶媒等を挙げることができる。これらの有機溶剤としては、エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、アセトンなどが挙げられる。アルコールは、加熱還流処理に使用されるものと同様のものが挙げられるが、これらのアルコールの中でも、多価アルコールが好ましく、特にエチレングリコールやプロピレングリコールが好ましい。混合溶媒を用いる場合、水及びアルコールに混和する有機溶剤の割合は、上記のアルコールの還元作用に影響を及ぼさない範囲で任意に設定すればよい。貴金属の塩又は錯体を溶解するための溶媒としては、加熱還流処理に使用されるアルコールと同種のアルコールを使用することが好ましいが、異なる種類のアルコールも使用できる。

前記の溶媒は、Pt、Pdの塩又は錯体に対して、モル比で、1, 000~5, 000倍量、好ましくは2, 000~4, 000倍量、さらに好ましくは2, 500~3, 000倍量を用いるのがよい。

Fe, Coの塩又は錯体を溶解するのに適した溶媒としては、上記貴金属の塩又は錯体を溶解するのと同種のものを使用することができる。特に、第一級アルコール、第二級アルコールが好ましい。例えば、n-

プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、アリルアルコール、2-エトキシエタノール、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール及び1,2-ヘキサデカンジオール等が挙げられる。これらのアルコールの中でも、多価アルコールが好ましく、特にエチレングリコールやプロピレングリコールが好ましい。
F_e、C_oの塩又は錯体を溶解するための溶媒としては、加熱還流処理に使用されるアルコールと同種のアルコールを使用することが好ましいが、異なる種類のアルコールも使用できる。

前記の溶媒は、F_e、C_oの塩又は錯体に対して、モル比で、1,000~5,000倍量、好ましくは2,000~4,000倍量、さらに好ましくは2,500~3,000倍量を用いるのがよい。

本発明の遷移金属と貴金属から成る金属微粒子の合成は、微粒子の酸化を防止し且つ合成中に水や副生成物を除去するため反応系内に窒素やAr等の不活性ガスを流した不活性雰囲気中で行われる。

本発明の方法で合成された一般式(1)で示される2元系金属合金微粒子又は一般式(2)で示される3元系金属合金微粒子をCuAu-I型のL₁規則相に転移させ大きな結晶磁気異方性を発現させるため、金属合金微粒子を窒素、Ar等の雰囲気中、酸素濃度を5ppm以下に保って加熱処理を行う。酸素濃度が5ppmより大きいと、加熱処理中に金属合金微粒子が酸化する。従って、酸素濃度はゼロであることが最も好ましい。

この加熱処理は一般式(1)で示される2元系金属合金微粒子の場合は、550℃~600℃の範囲内の温度で行うことが好ましい。加熱処理温度が550℃未満では、金属合金微粒子が完全にCuAu-I型のL₁規則相へ転移しない可能性がある。一方、熱処理温度が600℃

を越えると、金属合金微粒子同士がシンタリングを起こし、微粒子の粒径が 50 nm よりも大きくなつて、記録分解能が低下する。

また、一般式（2）で示される 3 元系金属合金微粒子の加熱処理の場合は、300°C～500°C の範囲内の温度で行つことが好ましい。加熱処理温度が 300°C 未満では、Cu, Bi, Sb, Sn, Pb, Ag から選ばれる少なくとも一つの添加元素が微粒子表面に拡散し合金微粒子内部にベイカンシーを生成することが困難になり、その結果、CuAu-I 型の L₁規則相への相転移が助長されなくなる。一方、加熱処理温度が 500°C を越えると、CuAu-I 型の L₁規則相への相転移は起こるが、高耐熱基材が必要となりコスト高になるなどの問題が生じるので好ましくない。

また、加熱処理は、使用する加熱処理温度で相転移が完了するまで行われるが、この時間は一般的に、30 分間～1 時間の範囲内である。加熱時間が 30 分間未満では十分な相転移が起こらない可能性がある。一方、加熱時間が 1 時間を越えると、相転移が飽和し、不経済となるばかりか、非磁性基板材料に対して加熱による熱歪などの悪影響が生じる可能性がある。

上記熱処理による一般式（1）又は一般式（2）で示される 2 元系又は 3 元系金属合金微粒子の CuAu-I 型の L₁規則相への相転移は、X 線回折法により確認できる。熱処理後、CuAu-I 型の L₁規則相に基づく (001), (110), (111), (200), (002), (201), (112), (220), (202), (221), (130), (311), (113), (222), (203) 及び (312) 面からの回折ピークが観測されれば、CuAu-I 型の L₁規則相への相転移が確認される。

本発明の方法により合成された一般式（1）又は一般式（2）で示さ

れる2元系又は3元系金属合金微粒子は、熱処理した後も磁気的に絶縁されている。絶縁材料は熱処理によって有機保護剤が炭化した物と考えられる。この炭化した物質の介在により、微粒子はシンタリングを起こす事無く、その粒径は1～50nmに維持される。

5 本発明の方法により合成された、2元系又は3元系金属合金微粒子を
例えれば磁気ディスクに応用する場合、得られた金属合金微粒子をメチル
アルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコー
ル類或いはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等
のケトン類に溶解させ、ディップコート法により非磁性で耐熱性基板上
10 に2～100nmの厚さで塗布する。その後、窒素又はAr等の不活性
ガス雰囲気中、5ppm未満の酸素濃度下で、2元系金属合金微粒子の
場合は550℃～600℃の範囲内の温度で、また3元系金属合金微粒子の
場合は300℃～500℃の範囲内の温度で熱処理する。加熱処理
時間は使用する温度にもよるが、一般的に、30分間～1時間の範囲内
15 である。更に、摩擦摩耗特性を向上させるため、ディスク最表面上に炭
素を含む保護膜及び末端に官能基を有するパーフルオロポリエーテル系
液体潤滑剤層を設ける。CuAu-I型のL₁規則相を有する金属合
金微粒子の塗布厚さは、その粒径が1～50nmであるため、1nmが
最も薄い。多層で塗布すれば膜厚を増加させる事は出来るが、記録減磁
20 を考慮すると最大膜厚は100nmが好ましい。

次に、実施例及び比較例を用いて本発明の金属合金微粒子の合成例に
ついて具体的に説明する。但し、本発明はそれらの実施例のみに制限さ
れるものではない。

(実施例1)

25 トリス(アセチルアセトナト)鉄(III) 0.62ミリモルと、ビス
(アセチルアセトナト)白金(II) 0.62ミリモルを、それぞれ10

0 m l のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドン (M_w : 4万、以下同様) を溶解させた100 m l のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら3時間還流した。

5 尚、以下の実施例及び比較例においても、還流時間は3時間とした。

(実施例2)

トリス(アセチルアセトナト)鉄(III) 0.62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II) 0.62ミリモルを、それぞれ100 m l のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた100 m l のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例3)

ヘキサンミン鉄(III) 錨塩 0.62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト)白金(II) 0.62ミリモルを、それぞれ100 m l のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた100 m l のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例4)

ヘキサンミン鉄(III) 錨塩 0.62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II) 0.62ミリモルを、それぞれ100 m l のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた100 m l のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例5)

25 鉄(III)-EDTA錯体 0.62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト)白金(II) 0.62ミリモルを、それぞれ100 m l のエチ

レングリコールに溶解させ、その後 2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 m l のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 6)

5 鉄 (III) - EDTA 錯体 0.62 ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) パラジウム (II) 0.62 ミリモルを、それぞれ 100 m l のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 m l のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

10 (実施例 7)

酢酸鉄 (III) 0.62 ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0.62 ミリモルを、それぞれ 100 m l のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 m l のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 8)

20 酢酸鉄 (III) 0.62 ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) パラジウム (II) 0.62 ミリモルを、それぞれ 100 m l のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 m l のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 9)

硝酸鉄 (III) 九水和物 0.62 ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0.62 ミリモルを、それぞれ 100 m l のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 m l のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、こ

の溶液を 197 °Cで攪拌しながら還流した。

(実施例 1 0)

硝酸鉄 (III) 九水和物 0.62ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) パラジウム (II) 0.62ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °Cで攪拌しながら還流した。

(実施例 1 1)

トリス (アセチルアセトナト) コバルト (III) 0.62ミリモルと
10 ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0.62ミリモルを、それぞれ
100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビ
ニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加
えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °Cで攪拌しながら還流した。

(実施例 1 2)

15 ビス (アセチルアセトナト) ジアクアコバルト (II) 0.62ミリモ
ルと、ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0.62ミリモルを、それ
ぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポ
リビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液
に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °Cで攪拌しながら還流した
20 。

(実施例 1 3)

ヘキサアンミンコバルト (II) 塩 0.62ミリモルと、ビス (アセチ
ルアセトナト) 白金 (II) 0.62ミリモルを、それぞれ 100 ml の
エチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドン
25 を溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲
気下、この溶液を 197 °Cで攪拌しながら還流した。

(実施例 14)

コバルト (II) - EDTA 錯体 0. 62 ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 15)

酢酸コバルト (II) 0. 62 ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 16)

硝酸コバルト (II) 六水和物 0. 62 ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 17)

トリス (アセチルアセトナト) 鉄 (III) 0. 62 ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のグリセリンに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のグリセリン溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 297 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 18)

トリス (アセチルアセトナト) 鉄 (III) 0. 62 ミリモルと、ビス (

アセチルアセトナト) 白金(II) 0. 62ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、N-(3-アミノプロピル) ジエタノールアミン 2. 9 g を溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 19)

乳酸鉄(II)三水和物 0. 62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト) 白金(II) 0. 62ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、N-(3-アミノプロピル) ジエタノールアミン 2. 9 g を溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 20)

ショウ酸鉄(II)二水和物 0. 62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト) 白金(II) 0. 62ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、N-(3-アミノプロピル) ジエタノールアミン 2. 9 g を溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 21)

クエン酸鉄(III)n水和物 0. 62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト) 白金(II) 0. 62ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、N-(3-アミノプロピル) ジエタノールアミン 2. 9 g を溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 22)

硝酸鉄(III)九水和物 0. 62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト) 白金(II) 0. 62ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリ

コールに溶解させ、その後、N-(3-アミノプロピル)ジエタノールアミン2.9gを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例23)

5 乳酸鉄(II)三水和物0.62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト)白金(II)0.62ミリモルを、それぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

10 (実施例24)

15 シュウ酸鉄(II)二水和物0.62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト)白金(II)0.62ミリモルを、それぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例25)

20 クエン酸鉄(III)n水和物0.62ミリモルと、ビス(アセチルアセトナト)白金(II)0.62ミリモルを、それぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(比較例1)

硫酸鉄(II)七水和物0.62ミリモルと、ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物0.62ミリモルを、それぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液

を 197°Cで攪拌しながら還流した。

(比較例 2)

硫酸鉄 (II) 七水和物 0. 62ミリモルと、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物 0. 62ミリモルを、それぞれ 100m1 のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100m1 のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、1 モル/L の苛性ソーダ水溶液をこの溶液中に滴下し、浴の pH を 11. 5 に調整した。その後、溶液を 197°Cで攪拌しながら還流した。

(比較例 3)

硫酸鉄 (II) 七水和物 0. 62ミリモルと、テトラクロロ白金 (II) 酸カリウム 0. 62ミリモルを、それぞれ 100m1 のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100m1 のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197°Cで攪拌しながら還流した。

(比較例 4)

硫酸鉄 (II) 七水和物 0. 62ミリモルと、テトラクロロ白金 (II) 酸カリウム 0. 62ミリモルを、それぞれ 100m1 のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100m1 のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、1 モル/L の苛性ソーダ水溶液をこの溶液中に滴下し、浴の pH を 11. 5 に調整した。その後、溶液を 197°Cで攪拌しながら還流した。

(比較例 5)

硫酸鉄 (II) 七水和物 0. 62ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0. 62ミリモルを、それぞれ 100m1 のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100m1 のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この

溶液を 197°Cで攪拌しながら還流した。

(比較例 6)

硫酸コバルト (II) 七水和物 0. 62ミリモルと、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物 0. 62ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、1 モル/L の苛性ソーダ水溶液をこの溶液中に滴下し、浴の pH を 11.5 に調整した。その後、溶液を 197°Cで攪拌しながら還流した。

(比較例 7)

硫酸コバルト (II) 七水和物 0. 62ミリモルと、テトラクロロ白金 (II) 酸カリウム 0. 62ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197°Cで攪拌しながら還流した。

(比較例 8)

硫酸コバルト (II) 七水和物 0. 83ミリモルと、テトラクロロ白金 (II) 酸カリウム 0. 41ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197°Cで攪拌しながら還流した。

(比較例 9)

硫酸コバルト (II) 七水和物 0. 93ミリモルと、テトラクロロ白金 (II) 酸カリウム 0. 31ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197°Cで攪拌しながら還流した。

(比較例 1 0)

硫酸コバルト (II) 七水和物 0. 41 ミリモルと、テトラクロロ白金 (II) 酸カリウム 0. 83 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(比較例 1 1)

硫酸コバルト (II) 七水和物 0. 62 ミリモルと、テトラクロロ白金 (II) 酸カリウム 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、1 mol/L の苛性ソーダ水溶液をこの溶液中に滴下し、浴の pH を 11.5 に調整した。その後、溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(比較例 1 2)

15 塩化鉄 (III) 六水和物 0. 62 ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

20 (比較例 1 3)

塩化鉄 (III) 六水和物 0. 62 ミリモルと、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(比較例 1 4)

硫酸アンモニウム鉄 (II) 六水和物 0. 62 ミリモルと、ビス (アセチルアセトナト) 白金 (II) 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(比較例 15)

硫酸アンモニウム鉄 (II) 六水和物 0. 62 ミリモルと、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(比較例 16)

硝酸鉄 (III) 九水和物 0. 62 ミリモルと、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(比較例 17)

トリス (アセチルアセトナト) 鉄 (III) 0. 62 ミリモルと、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸六水和物 0. 62 ミリモルを、それぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

実施例 1 ~ 17 及び比較例 1 ~ 17 で得られた金属合金微粒子を濾別し、その粒径と組成を、エネルギーフィルタを装備した透過型電子顕微鏡（日立製作所製 電界放出型電子顕微鏡 HF-2200 型）を用い

て、加速電圧 200 kV、倍率 100 万倍で測定した。また、実施例 1, 2, 11 で得られた微粒子 CuAu-I 型の L1₀ 規則相への転移温度を、窒素雰囲気中 X 線回折装置（理学製、RINT 1500）で調べた。その結果を表 1 にまとめて示す。

5 (表 1)

	試 料	粒径範囲 (nm)	規則相転移	
			組 成	開始温度 (°C)
	実施例 1	2 ~ 3	Fe ₄₅ Pt ₅₅	550
	実施例 2	2 ~ 4	Fe ₄₂ Pd ₅₈	560
10	実施例 3	2 ~ 3	Fe ₅₅ Pt ₄₅	—
	実施例 4	2 ~ 4	Fe ₄₅ Pd ₅₅	—
	実施例 5	2 ~ 5	Fe ₄₃ Pt ₅₇	—
	実施例 6	2 ~ 3	Fe ₅₂ Pd ₄₈	—
	実施例 7	2 ~ 3	Fe ₄₇ Pt ₅₃	—
15	実施例 8	2 ~ 3	Fe ₄₆ Pd ₅₄	—
	実施例 9	2 ~ 5	Fe ₅₆ Pt ₄₄	—
	実施例 10	2 ~ 5	Fe ₅₆ Pd ₄₄	—
	実施例 11	2 ~ 4	Co ₅₆ Pt ₄₄	560
	実施例 12	2 ~ 3	Co ₅₂ Pt ₄₈	—
20	実施例 13	2 ~ 3	Co ₅₁ Pt ₄₉	—
	実施例 14	2 ~ 4	Co ₅₅ Pt ₄₅	—
	実施例 15	2 ~ 3	Co ₄₈ Pt ₅₂	—
	実施例 16	2 ~ 5	Co ₄₃ Pt ₅₇	—
	実施例 17	2 ~ 3	Fe ₄₉ Pt ₅₁	—
25	実施例 18	2 ~ 5	Fe ₄₉ Pt ₅₁	—
	実施例 19	2 ~ 5	Fe ₄₉ Pt ₅₁	—

	実施例 2 0	2 ~ 5	F e ₄₈ P t ₅₂	-
	実施例 2 1	2 ~ 5	F e ₅₀ P t ₅₀	-
	実施例 2 2	2 ~ 5	F e ₄₉ P t ₅₁	-
	実施例 2 3	2 ~ 5	F e ₄₇ P t ₅₃	-
5	実施例 2 4	2 ~ 5	F e ₄₉ P t ₅₁	-
	実施例 2 5	2 ~ 5	F e ₅₀ P t ₅₀	-
	比較例 1	2 ~ 4	F e ₁₅ P t ₈₅	-
	比較例 2	1 ~ 1 . 5	F e ₃₉ P t ₆₁	-
	比較例 3	2 ~ 4	F e ₁₅ P t ₈₅	-
10	比較例 4	~ 1	-- *	-
	比較例 5	3 ~ 4	F e ₂₃ P t ₇₇	-
	比較例 6	~ 1	-- *	-
	比較例 7	2 ~ 3	C o ₁₀ P t ₉₀	-
	比較例 8	2 ~ 4	C o ₁₂ P t ₈₈	-
15	比較例 9	1 . 5 ~ 3	C o ₁₀ P t ₉₀	-
	比較例 1 0	2 ~ 3 . 5	C o ₁₉ P t ₉₁	-
	比較例 1 1	~ 1	-- *	-
	比較例 1 2	~ 4	F e ₁₅ P t ₈₅	-
	比較例 1 3	3 ~ 4	F e ₁₅ P t ₈₅	-
20	比較例 1 4	2 ~ 3	F e ₁₀ P t ₉₀	-
	比較例 1 5	2 ~ 3	F e ₁₅ P t ₈₅	-
	比較例 1 6	2 ~ 3	F e ₁₅ P t ₈₅	-
	比較例 1 7	2 ~ 3	F e ₂₅ P t ₇₅	-

(脚注) *粒子径が小さいため、電子顕微鏡による組成の測定が不可能

25 であった。

表 1 に示された結果から、実施例 1 ~ 2 5 で得られた各試料の粒径サ

イズは2～5 nmであり、Fe及びCoの組成が40～60 at%の範囲内にあることが理解できる。

実施例1～25及び比較例1～17で得られた微粒子を窒素気流中、580°Cで30分間にわたって加熱処理した。実施例1～25の各試料では、X線回折によりL1₀相への相転移が観測されたが、比較例1～17の各試料ではL1₀相への転移が認められなかった。

窒素気流中、加熱処理した金属合金微粒子の保磁力を、試料振動型磁力計で測定した。実施例1～25の各試料では保磁力が5400～9000エルステッド(Oe)であったのに対し、比較例1～17の各試料では保磁力が観測されなかった。

(実施例26)

鉄(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金(II)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸アンチモン0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドン(M_w:4万、以下同様)を溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら3時間還流した。

尚、以下の実施例及び比較例においても、還流時間は3時間とした。

(実施例27)

鉄(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金(II)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸ビスマス0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例28)

鉄（III）アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金（II）アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸錫0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

（実施例29）

鉄（III）アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金（II）アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸鉛0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

（実施例30）

鉄（III）アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金（II）アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸銀0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

（実施例31）

鉄（III）アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、パラジウム（II）アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸アンチモン0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪

拌しながら還流した。

(実施例 3 2)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62ミリモル、パラジウム (II) アセチルアセトナート錯体 0. 62ミリモル、硝酸ビスマス 0. 5 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 3 3)

10 鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62ミリモル、パラジウム (II) アセチルアセトナート錯体 0. 62ミリモル、硝酸錫 0. 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 3 4)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62ミリモル、パラジウム (II) アセチルアセトナート錯体 0. 62ミリモル、硝酸鉛 0. 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後 20 、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 3 5)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62ミリモル、パラジウム 25 (II) アセチルアセトナート錯体 0. 62ミリモル、硝酸銀 0. 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後

、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた100m1のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例36)

5 コバルト(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金(II)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸アンチモン0.10ミリモルをそれぞれ100m1のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた100m1のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例37)

コバルト(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金(II)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸ビスマス0.10ミリモルをそれぞれ100m1のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた100m1のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例38)

コバルト(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金(II)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸錫0.10ミリモルをそれぞれ100m1のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた100m1のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

25 (実施例39)

コバルト(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金

(II) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、硝酸鉛 0. 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

5 (実施例 4 0)

コバルト (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、白金 (II) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、硝酸銀 0. 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後 10 、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 4 1)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、白金 (II) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、硫酸銅 (II) 0. 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

20 (実施例 4 2)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、白金 (II) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、銅 (II) アセチルアセトナート 0. 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 4 3)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、白金 (II) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、酢酸銅(II) 0. 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、
5 2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 4 4)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、白金 (II)
10 アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、硝酸銅(II) 0. 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、
2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

15 (実施例 4 5)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、白金 (II)
アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、塩化銅(II) 0. 10 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、
20 2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 4 6)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、パラジウム (II) アセチルアセトナート錯体 0. 62 ミリモル、硫酸銅(II) 0. 1
25 0 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、
2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレン

グリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例47)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、パラジウム
5 (II) アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、銅(II)アセチルアセトナート0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

10 (実施例48)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、パラジウム
(II) アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、酢酸銅(II)0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例49)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、パラジウム
(II) アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸銅(II)0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例50)

25 鉄 (III) アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、パラジウム
(II) アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、塩化銅(II)0.1

0ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

5 (実施例51)

コバルト(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金(II)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硫酸銅(II)0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例52)

コバルト(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金(II)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、銅(II)アセチルアセトナート0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例53)

20 コバルト(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金(II)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、酢酸銅(II)0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例54)

コバルト(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金(II)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、硝酸銅(II)0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

(実施例55)

コバルト(III)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、白金(II)アセチルアセトナート錯体0.62ミリモル、塩化銅(II)0.10ミリモルをそれぞれ100mlのエチレングリコールに溶解させ、その後、2gのポリビニルピロリドンを溶解させた100mlのエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を197°Cで攪拌しながら還流した。

実施例26～55で得られた微粒子を濾別し、その粒径と組成をエネルギーフィルタを装備した透過型電子顕微鏡（日立製作所製 電界放出型電子顕微鏡 HF-2200型）を用いて、加速電圧200kV、倍率100万倍で測定した。また、CuAu-I型のL1₀規則相への転移温度を、窒素雰囲気中X線回折装置（理学製、RINT1500）で調べた。その結果を表2にまとめて示す。

20 (表2)

試 料	粒径範囲 (nm)	規則相転移	
		組 成	開始温度 (°C)
実施例26	2～5	Fe ₄₀ Pt ₄₅ Sb ₁₅	400
実施例27	2～5	Fe ₃₉ Pt ₄₆ Bi ₁₅	420
25 実施例28	2～5	Fe ₄₀ Pt ₄₅ Sn ₁₅	415
実施例29	2～5	Fe ₃₉ Pt ₄₆ Pb ₁₅	410

	実施例 3 0	2 ~ 5	F e _{4 0} P t _{4 4} A g _{1 6}	4 1 0
	実施例 3 1	2 ~ 5	F e _{4 3} P d _{4 2} S b _{1 5}	4 0 0
	実施例 3 2	2 ~ 5	F e _{4 2} P d _{4 3} B i _{1 5}	4 2 0
	実施例 3 3	2 ~ 5	F e _{4 1} P d _{4 4} S n _{1 5}	4 1 5
5	実施例 3 4	2 ~ 5	F e _{4 1} P d _{4 4} P b _{1 5}	4 1 0
	実施例 3 5	2 ~ 5	F e _{4 2} P d _{4 3} A g _{1 5}	4 1 0
	実施例 3 6	2 ~ 5	C o _{4 0} P t _{4 5} S b _{1 5}	4 0 0
	実施例 3 7	2 ~ 5	C o _{3 9} P t _{4 6} B i _{1 5}	4 1 0
	実施例 3 8	2 ~ 5	C o _{4 0} P t _{4 5} S n _{1 5}	4 0 0
10	実施例 3 9	2 ~ 5	C o _{3 9} P t _{4 6} P b _{1 5}	4 2 0
	実施例 4 0	2 ~ 5	C o _{4 0} P t _{4 5} A g _{1 5}	4 1 5
	実施例 4 1	2 ~ 5	F e _{4 0} P t _{4 5} C u _{1 5}	3 2 0
	実施例 4 2	2 ~ 5	F e _{3 9} P t _{4 6} C u _{1 5}	3 2 0
	実施例 4 3	2 ~ 5	F e _{4 0} P t _{4 5} C u _{1 5}	3 1 5
15	実施例 4 4	2 ~ 5	F e _{3 9} P t _{4 6} C u _{1 5}	3 1 0
	実施例 4 5	2 ~ 5	F e _{4 0} P t _{4 4} C u _{1 6}	3 1 0
	実施例 4 6	2 ~ 5	F e _{4 3} P d _{4 2} C u _{1 5}	3 0 0
	実施例 4 7	2 ~ 5	F e _{4 2} P d _{4 3} C u _{1 5}	3 2 0
	実施例 4 8	2 ~ 5	F e _{4 1} P d _{4 4} C u _{1 5}	3 1 5
20	実施例 4 9	2 ~ 5	F e _{4 1} P d _{4 4} C u _{1 5}	3 1 0
	実施例 5 0	2 ~ 5	F e _{4 2} P d _{4 3} C u _{1 5}	3 1 0
	実施例 5 1	2 ~ 5	C o _{4 0} P t _{4 5} C u _{1 5}	3 0 0
	実施例 5 2	2 ~ 5	C o _{3 9} P t _{4 6} C u _{1 5}	3 1 0
	実施例 5 3	2 ~ 5	C o _{4 0} P t _{4 5} C u _{1 5}	3 0 0
25	実施例 5 4	2 ~ 5	C o _{3 9} P t _{4 6} C u _{1 5}	3 2 0
	実施例 5 5	2 ~ 5	C o _{4 0} P t _{4 5} C u _{1 5}	3 1 5

前記表 2 に示された結果から明らかなように、本発明の 3 元系金属合金微粒子の粒径は 2 ~ 5 nm であり、CuAu-I 型の L1₀ 規則相への転移温度は、添加元素を含まない本発明の 2 元系金属合金微粒子に比べて 100 °C 以上低下している事が分かる。

5 (実施例 5 6)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0.62 ミリモル、白金 (II) アセチルアセトナート錯体 0.62 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。その後、硝酸アンチモンの量を変化させて上記のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

(実施例 5 7)

鉄 (III) アセチルアセトナート錯体 0.62 ミリモル、白金 (II) アセチルアセトナート錯体 0.62 ミリモルをそれぞれ 100 ml のエチレングリコールに溶解させ、その後、2 g のポリビニルピロリドンを溶解させた 100 ml のエチレングリコール溶液に加えた。その後、銅 (II) アセチルアセトナートの量を変化させて上記のエチレングリコール溶液に加えた。窒素雰囲気下、この溶液を 197 °C で攪拌しながら還流した。

実施例 5 6 及び 5 7 で合成した微粒子を濾別し、その粒径と組成を、上記と同様、高分解能の電子顕微鏡で、また CuAu-I 型の L1₀ 規則相への転移温度を窒素雰囲気中、X 線回折装置で調べた。結果を下記の表 3 及び表 4 にそれぞれまとめて示す。

(表 3)

25	硝酸アンチモン	粒径範囲	相転移温度
	添加量 (ミリモル)	(nm)	組成

	0 . 0 0	2 ~ 5	$F e_{49} P t_{51}$	5 5 0
	0 . 0 2	2 ~ 5	$F e_{48} P d_{50} S b_2$	4 5 0
	0 . 0 4	2 ~ 5	$F e_{45} P d_{50} S b_5$	4 2 0
	0 . 1 0	2 ~ 5	$F e_{40} P t_{45} S b_{15}$	4 0 0
5	0 . 1 3	2 ~ 5	$F e_{38} P t_{39} S b_{23}$	3 9 0
	0 . 1 6	2 ~ 5	$F e_{34} P t_{36} S b_{30}$	3 5 0
	0 . 2 0	2 ~ 5	$F e_{30} P t_{32} S b_{38}$	3 5 0

(表4)

	銅(II)アセチルアセトナート 添加量(ミリモル)	粒径範囲 (nm)	組成	相転移温度 (°C)
10	0 . 0 0	2 ~ 5	$F e_{49} P t_{51}$	5 5 0
	0 . 0 4	2 ~ 5	$F e_{45} P d_{50} C u_5$	3 8 0
	0 . 1 0	2 ~ 5	$F e_{40} P t_{45} C u_{15}$	3 2 0
	0 . 1 3	2 ~ 5	$F e_{38} P t_{39} C u_{23}$	3 1 5
15	0 . 1 6	2 ~ 5	$F e_{34} P t_{36} C u_{30}$	3 1 0
	0 . 2 0	2 ~ 5	$F e_{30} P t_{32} C u_{38}$	3 1 0

前記表3及び表4に示された結果から明らかのように、アンチモン又は銅の組成が2~30at%の範囲でCuAu-I型のL1₀規則相への転移温度が低下しており、その添加効果は30at%を越える領域で飽和している。

実施例26~55で得られた各金属合金微粒子をメチルイソブチルケトンに溶解させ2.5インチサイズのガラス基板上にディップコート法で12nm塗布し、その後窒素雰囲気中、450°Cで30分間熱処理した。この後、スパッタ法でカーボン保護膜を10nm成膜した。その後、カーボン保護膜上に分子両末端に水酸基を有する平均分子量4000

のパーフルオロポリエーテル系液体潤滑剤 F o m b l i n - Z - D O L を、ディップコート法で 1. 5 nm 塗布した。得られた各ディスクの面内方向の保磁力を試料振動型磁力計で測定した結果、5400 から 6500 Oe であった。

5

産業上の利用の可能性

以上説明したように、本発明によれば、アルコールを用いた加熱還流還元法によって遷移金属と貴金属から成る金属合金微粒子を合成する際、遷移金属及び貴金属の供給源としてその塩又は錯体を使用する事により、合成中に人体に有害な一酸化炭素を発生させず、安全性が高く且つ低コストの合成系を構築出来る。さらに、Cu、Bi、Sb、Sn、Pb 及びAg からなる群から選択される少なくとも一つの元素を 2~30 at% 添加することで、CuAu-I 型の L1₀ 規則相への相転移温度を、従来の温度から 100°C 以上低下させることができる。

15

請求の範囲

1. 一般式、

$$A_x B_{(1-x)}$$

5 (式中、AはFe及びCoから選ばれる少なくとも一種であり、BはPt及びPdから選ばれる少なくとも一種であり（但し、Co-Pdの組合せを除く）、40at%≤x≤60at%である）で示される組成を有し、かつ、粒径が1nm～50nmの範囲内であることを特徴とする金属合金微粒子。

10 2. CuAu-I型のL1₀規則相を有することを特徴とする請求項1に記載の金属合金微粒子。

3. (a)有機保護剤の存在下、アルコール単独或いは水とアルコール或いはアルコールとアルコールに混和する有機溶剤中に、
 (i) Fe及びCoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属の塩又はその錯体と、
 15 (ii) Pt及びPdから選ばれる少なくとも一種の貴金属の塩又はその錯体と（但し、Co-Pdの組合せを除く）、
 を溶解させるステップと、
 (b)不活性雰囲気中で、アルコールによる加熱還流を行うことによつ
 20 て、一般式、

$$A_x B_{(1-x)}$$

(式中、AはFe及びCoから選ばれる少なくとも一種であり、BはPt及びPdから選ばれる少なくとも一種であり（但し、Co-Pdの組合せを除く）、40at%≤x≤60at%である）で示される組成を有し、かつ、粒径が1nm～50nmの範囲内である金属合金微粒子を生成するステップと、を有することを特徴とする金属合金微粒子の製造方法

4. 前記ステップ(b)に続いて、
(c)得られた生成物を濾別し、該生成物を不活性雰囲気中で、550
°C～600°Cの範囲内の温度で加熱処理するステップを更に有すること
5 を特徴とする請求項3に記載の方法。

5. 前記Feの塩又は錯体が、硝酸鉄、酢酸鉄、鉄アンミン錯体、鉄
エチレンジアミン錯体、エチレンジアミン四酢酸鉄、トリス(アセチル
アセトナト)鉄(III)、乳酸鉄(II)三水和物、シュウ酸鉄(II)二水和物
及びクエン酸鉄(III)n水和物からなる群から選ばれる少なくとも一種の
10 鉄化合物であり、

前記Coの塩又は錯体が、硝酸コバルト、酢酸コバルト、コバルトア
ンミン錯体、コバルトエチレンジアミン錯体、エチレンジアミン四酢酸
コバルト、コバルト(II)アセチルアセトナート錯体及びコバルト(III)
アセチルアセトナート錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のコ
15 バルト化合物であり、

前記Ptの塩又は錯体が、酢酸白金、硝酸白金、白金エチレンジアミ
ン錯体、白金トリフェニルホスфин錯体、白金アンミン錯体及び白金
アセチルアセトナート錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種の白
金化合物であり、

20 前記Pdの塩又は錯体が、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、パラジ
ウムトリフェニルホスфин錯体、パラジウムアンミン錯体、パラジウ
ムエチレンジアミン錯体及びパラジウムアセチルアセトナート錯体から
なる群から選ばれる少なくとも一種のパラジウム化合物であることを特
徴とする請求項3に記載の方法。

25 6. 前記前記Feの塩又は錯体が、硝酸鉄、酢酸鉄、トリス(アセチ
ルアセトナト)鉄(III)、乳酸鉄(II)三水和物、シュウ酸鉄(II)二水和

物及びクエン酸鉄(III)の水和物からなる群から選ばれる少なくとも一種の鉄化合物あることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

7. 前記有機保護剤が、非共有電子対を有する酸素又は窒素原子を含む化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

5 8. 前記有機保護剤が、アルカノールアミン、ポリビニルピロドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、シクロデキストリン、アミノペクチン、メチルセルロースからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

9. 前記有機保護剤が、炭素数 6 ~ 18 のアルキルカルボン酸とアル
10 キルアミンであることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

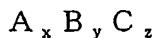
10. 前記アルコールが炭素数 2 ~ 18 の一価アルコール及び炭素数 2 ~ 18 の多価アルコールから選ばれる少なくとも一種のアルコールであることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

11. 前記アルコールが、エチレングリコール、グリセリン、プロピ
15 レングリコール、イソアミルアルコール、n-アミルアルコール、sec-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、アリルアルコール、n-プロピルアルコール、2-エトキシエタノール及び 1, 2-ヘキサデカンジオールからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルコールであることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

20 12. 前記アルコールに混和する有機溶剤が、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチルピロドン及びアセトンから選ばれる少なくとも一種の有機溶剤であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

13. 前記金属合金微粒子は CuAu-I 型の L₁規則相を有する
25 ことを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

14. 一般式、



(式中、AはF e及びC oから選ばれる少なくとも一種であり、BはP t及びP dから選ばれる少なくとも一種であり（但しC o-P dの組合せを除く）、CはCu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgからなる群から選ばれる少なくとも一つの元素であり、 $2 \text{ at\%} \leq z \leq 30 \text{ at\%}$ であり、 $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ である）で示される組成を有することを特徴とする金属合金微粒子。

15. 前記金属合金微粒子の粒径が、1 nm～50 nmの範囲内であることを特徴とする請求項14の記載の金属合金微粒子。

10 16. CuAu-I型のL1₀規則相を有することを特徴とする請求項14に記載の金属合金微粒子。

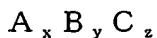
17. (a)有機保護剤の存在下、アルコール単独或いは水とアルコール或いはアルコールとアルコールに混和する有機溶剤中に、

15 (i) F e及びC oから選ばれる少なくとも一種の遷移金属の塩又はその錯体と、

(ii) P t及びP dから選ばれる少なくとも一種の貴金属の塩又はその錯体と（但し、C o-P dの組合せを除く）、

(iii) Cu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgからなる群から選ばれる少なくとも一つの添加元素の塩又はその錯体とを溶解させるステップ
20 と、

(b)不活性雰囲気中で、アルコールによる加熱還流を行うことによつて、一般式、



(式中、AはF e及びC oから選ばれる少なくとも一種であり、BはP t及びP dから選ばれる少なくとも一種であり（但しC o-P dの組合せを除く）、CはCu、Bi、Sb、Sn、Pb及びAgからなる群か

ら選ばれる少なくとも一つの元素であり、 $2 \text{ at\%} \leq z \leq 30 \text{ at\%}$ であり、 $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ である)で示される組成を有する金属合金微粒子を生成するステップと、
を有することを特徴とする金属合金微粒子の製造方法。

5 18. 前記金属合金微粒子の粒径が、 $1 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする請求項17の記載の方法。

19. 前記ステップ(b)に続いて、

(c)得られた生成物を濾別し、該生成物を不活性雰囲気中で、 $300^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で加熱処理するステップを更に有すること
10 を特徴とする請求項17に記載の方法。

20. 前記Feの塩又は錯体が、硝酸鉄、酢酸鉄、鉄アンミン錯体、
鉄エチレンジアミン錯体、エチレンジアミン四酢酸鉄、トリス(アセチルアセトナト)鉄(III)、乳酸鉄(II)三水和物、シウ酸鉄(II)二水和物及びクエン酸鉄(III)n水和物からなる群から選ばれる少なくとも一種
15 の鉄化合物であり、

前記Coの塩又は錯体が、硝酸コバルト、酢酸コバルト、コバルトア
ンミン錯体、コバルトエチレンジアミン錯体、エチレンジアミン四酢酸
コバルト、コバルト(II)アセチルアセトナート錯体及びコバルト(III)
アセチルアセトナート錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のコ
20 バルト化合物であり、

前記Ptの塩又は錯体が、酢酸白金、硝酸白金、白金エチレンジアミ
ン錯体、白金トリフェニルホスフィン錯体、白金アンミン錯体及び白金
アセチルアセトナート錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種の白
金化合物であり、

25 前記Pdの塩又は錯体が、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、パラジ
ウムトリフェニルホスフィン錯体、パラジウムアンミン錯体、パラジウ

ムエチレンジアミン錯体及びパラジウムアセチルアセトナート錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のパラジウム化合物であり、

前記 Cu、Bi、Sb、Sn、Pb 及びAg の添加元素の塩又は錯体は、これらの硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、アンミン錯体、エチレンジアミン錯体、シアン錯体及びエチレンジアミン四酢酸錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

21. 前記有機保護剤が、孤立電子対を有する酸素又は窒素原子を含む化合物であることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

10 22. 前記有機保護剤が、アルカノールアミン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、シクロデキストリン、アミノペクチン、メチルセルロースからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

15 23. 前記有機保護剤が、炭素数 6 ~ 18 のアルキルカルボン酸とアルキルアミンであることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

24. 前記アルコールが炭素数 2 ~ 18 の一価アルコール及び炭素数 2 ~ 18 の多価アルコールから選ばれる少なくとも一種のアルコールであることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

25. 前記アルコールが、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、イソアミルアルコール、n-アミルアルコール、sec-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、アリルアルコール、n-プロピルアルコール、2-エトキシエタノール及び 1, 2-ヘキサデカンジオールからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルコールであることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

26. 前記アルコールに混和する有機溶剤が、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン及びアセトンからなる群から選ばれ

る少なくとも一種の有機溶剤であることを特徴とする請求項 1 7 に記載の方法。

2 7 . 前記金属合金微粒子は CuAu-I 型の L₁ 規則相を有することを特徴とする請求項 1 9 に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22F1/00, B22F9/24, G11B5/706, C22C5/04, C22C19/07,
C22C38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F1/00, B22F9/24, G11B5/706, C22C5/04, C22C19/07,
C22C38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Shouheng SUN, Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices, Science, March 2000, Vol.287, No.5460, pages 1989 to 1992	1,2 3-27
A	EP 0977212 A2 (International Business Machines Corp.), 02 February, 2000 (02.02.00), & JP 2000-54012 A & US 6262129 B1	1-27

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed.
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 14 May, 2002 (14.05.02)	Date of mailing of the international search report 28 May, 2002 (28.05.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' B22F1/00, B22F9/24, G11B5/706,
C22C5/04, C22C19/07, C22C38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' B22F1/00, B22F9/24, G11B5/706,
C22C5/04, C22C19/07, C22C38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	Shouheng SUN, Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices, Science, March 2000, Vol. 287, No. 5460, p. 1989-1992	1, 2 3-27
A	EPO 0977212 A2 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 2000.02.02 & JP 2000-54012 A & US 6262129 B1	1-27

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14.05.02	国際調査報告の発送日 28.05.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 鈴木 敏 4K 9154 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.